

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-000293

(43)Date of publication of application : 06.01.1981

(51)Int.Cl. C25D 3/22
B05D 7/14
C23F 7/00
C23F 7/26
C25D 5/48
C25D 11/38

(21)Application number : 54-075580 (71)Applicant : TOYO KOHAN CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1979 (72)Inventor : KANDA KATSUMI
MIZOBE TAKASHI
MORISHITA SATOSHI

(54) PRODUCTION OF DARK COLOR ZINC ELECTROPLATED STEEL PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply produce darkly-colored zinc-plated steel-plate by a method wherein a soft steel plate is electroplated in a known zinc electroplating bath added with water-soluble metal cpds. and additional organic cpds., then the plated steel is heated either as it is or after chromate treatment.

CONSTITUTION: To a known acidic zinc plating bath, added is at least one of water-soluble cpds. of Co, Ni, Fe, Mo, W, Cr, Zr, In, Ti, V, Sn, Pb, and Mn. The amount of metals being added is to satisfy the conditions in the total amount of a single or combined metals in each of the following groups: (a) group (Co, Ni, Fe): 3W50g/l, (b) group (Mo, W, Cr, Zr, In, Ti, V): 0.01W7g/l, (c) group (Sn Pb, Mn): 5W60g/l. An organic auxiliary agent to be added includes 20g/l or less of alkyl betaine type, polyacrylate copolymer, dicyandiamide-formaldehyde, etc. After plating in the above plating bath, the steel plate is heated at 200W600°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—293

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和56年(1981)1月6日

C 25 D 3/22

7602—4K

B 05 D 7/14

7048—4F

C 23 F 7/00

7537—4K

7/26

1 0 2

7537—4K

C 25 D 5/48

7602—4K

11/38

7178—4K

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法

下松市大字末武下1276番地

⑯ 特 願 昭54—75580

⑰ 発 明 者 森下智

⑱ 出 願 昭54(1979)6月18日

下松市大字末武下61番地

⑲ 発 明 者 神田勝美

⑳ 出 願 人 東洋鋼板株式会社

下松市大字末武中1349番地

東京都千代田区霞が関一丁目4
番3号

㉑ 発 明 者 溝部孝志

㉒ 代 理 人 弁理士 小林正

明 細 書

1 発明の名称

暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 公知の酸性亜鉛めっき浴に、水溶性の、Co、Ni、Fe、Mo、W、Cr、Zr、In、Ti、V、Sn、Pb またはMnの化合物の少なくとも1種以上を、金属として、それぞれの単体または組み合わせた同一グループ内の総量が、

a グループ (Co、Ni、Fe) については3～50 g/l、

b グループ (Mo、W、Cr、Zr、In、Ti、V) については

0.01～7 g/l、

c グループ (Sn、Pb、Mn) については5～60 g/l、

の条件を満たすように添加し、あるいは更に有機化合物の助剤を添加して、該めっき浴で軟鋼板に電気めっきを施し、ついで200～600℃に加熱する暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(2) 有機化合物の助剤が、水溶性あるいは水分散性の、アルキルベタイン型、ポリアクリレート共重合体、ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド、

ポリビニルアルコール、カチオン性ポリアミン、ポリアクリルアミド、アルキルピコリニウムクロライドまたはラウリルトリメチルアンモニウムクロライドの20 g/l以下の量である特許請求の範囲第1項記載の暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(3) 公知の酸性亜鉛めっき浴に、水溶性の、Co、Ni、Fe、Mo、W、Cr、Zr、In、Ti、V、Sn、Pb またはMnの化合物の少なくとも1種以上を、金属として、それぞれの単体または組み合わせた同一グループ内の総量が、

a グループ (Co、Ni、Fe) については3～50 g/l、

b グループ (Mo、W、Cr、Zr、In、Ti、V) については

0.01～7 g/l、

c グループ (Sn、Pb、Mn) については5～60 g/l、

の条件を満たすように添加し、あるいは更に有機化合物の助剤を添加して、該めっき浴で軟鋼板に電気めっきを施し、ついで該電気めっき面に後処理を施した後に200～600℃に加熱する暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(4) 後処理が、浸漬または電解によるクロモート処理である特許請求の範囲第3項記載の暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(5) 後処理が、Si, Al, Cr, Mo, W, Zn, Ni, Co, Sn, Ti, Zr, Mn, Cu, Bi, Pb または Sb の無機化合物のゾルの1種以上を主成分とする処理液を、金属として0.01~0.4 g/m²となるように塗布して乾燥する処理である特許請求の範囲第3項記載の暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(6) 後処理が、特許請求の範囲第4項記載のクロモート処理の後に特許請求の範囲第5項記載の、金属の無機化合物を塗布し乾燥する処理である特許請求の範囲第3項記載の暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(7) 公知の酸性亜鉛めっき浴に、水溶性の、Co, Ni, Fe, Mo, W, Cr, Zr, In, Ti, V, Sn, Pb または Mn の化合物の少なくとも1種以上を、金属として、それぞれの単体または組み合わせた同一グループ内の総計が、

a グループ (Co, Ni, Fe) については 3~50 g/l,

b グループ (Mo, W, Cr, Zr, In, Ti, V) については 0.01~7 g/l,

c グループ (Sn, Pb, Mn) については 5~60 g/l, の条件を満たすように添加し、あるいは更に有機化合物の助剤を添加して、該めっき浴で軟鋼板に電気めっきを施し、ついで200~600℃に加熱し、冷却した後、後処理を施す暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(8) 後処理が、Si, Al, Cr, Mo, W, Zn, Ni, Co, Sn, Ti, Zr, Mn, Cu, Bi, Pb または Sb の無機化合物のゾルの1種以上を主成分とする処理液を、金属として0.01~0.4 g/m²となるように塗布して乾燥する処理である特許請求の範囲第7項記載の暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(9) 後処理が、透明または半透明の塗膜を形成する有機系樹脂塗料を塗布し乾燥する処理である特許請求の範囲第7項記載の暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

3 発明の詳細な説明

- 3 -

本発明は、暗色系の着色電気亜鉛めっき鋼板を得るための製造方法に関するものである。

従来から、電気機器、光学機器あるいは建築材料の分野において亜鉛めっき製品は、放熱性、光吸収性、装飾性等の目的から種々の色（主として黒色、暗色）に着色して用いられてきた。

亜鉛めっき製品の着色方法としては、化学的着色法（硫酸銅法、硫化物法、クロム酸法、モリブデン酸法）、電解法、染色法あるいは塗装法等いくつかの方法が実施されている。しかしながら、化学的着色法は、着色処理液中で亜鉛より貴なる電位を持つ金属（銅、ニッケル、クロム、モリブデン等）を置換析出させる作用によるため、浴管理が難しく密着性のよい均一な着色皮膜を得難い。また、電解法は均一な着色皮膜が得られるけれども特別な電氣的設備を要し、かつ生産性も悪い。さらに、染色法は工程が複雑で作業管理が難しく、塗装法は作業環境の劣悪とコスト高の問題がある。一方、通常の電気亜鉛めっきを施した軟鋼板すなわち電気亜鉛めっき鋼板は、そのまま加熱した

場合、密着性の劣る明灰色の酸化皮膜を生成するのみであり、着色皮膜は得られない。

本発明は、このような状況に鑑み、公知の酸性亜鉛めっき浴に他種の金属を添加すること及び電気めっき後に加熱することを組み合わせた新規な技術思想に基づき、前述のような問題点を解消して、密着性に優れた均一な暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板を得る製造方法を提供することを目的としたものである。

以下、本発明の製造方法について詳細に説明する。

本発明は、公知の電気亜鉛めっき浴に、水溶性の金属化合物、あるいは更に有機化合物を添加して、該めっき浴で軟鋼板に電気めっきを施した後加熱する方法、あるいは前記電気めっきを施した後クロモート処理等の後処理を施した後加熱する方法、あるいは前述の電気めっきを施した後加熱し、冷却した後後処理を施す方法であり、逐次具体的に述べる。

まず、公知の酸性亜鉛めっき浴に添加する金属

- 5 -

- 6 -

化合物に関しては、いくつかのグループに分けて説明すると好都合であり、次に示す水溶性あるいは溶溶性の化合物が含まれる。

すなわち、Co, Ni, Fe の化合物としては、これらの硫酸塩、塩化物、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物などの水溶性あるいは溶溶性のものが含まれる。Mo, W の化合物にはモリブデン酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、塩化モリブデン、タングステン酸のアンモニウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、硫化タングステンが含まれる。Cr の化合物には、無水クロム酸またはクロム酸および重クロム酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、あるいは硫酸クロム、硫酸クロムアンモニウム、硝酸クロム、塩化クロムが含まれる。Zr, In の化合物には、これらの硫酸塩、塩化物、硝酸塩、水酸化物が含まれる。Ti, V の化合物には、これらの硫酸塩、塩化物が含まれる。Sn の化合物には、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、錳酸塩が含まれる。Pb, Mn の化合物としては、硫酸塩、塩化物、硝酸塩、水酸化物が含ま

れる。そのほか、水溶性あるいは溶溶性の化合物を使用することは必要かえない。

また、めっき浴に添加する有機化合物には、アルキルペタイン型、ポリアクリレート共重合体、ジシアジアミド・ホルムアルデヒド、ポリビニルアルコール、カチオン性ポリアミン、ポリアクリルアミド、アルキルピコリニウムクロライドおよびウリトリメチルアンモニウムクロライドの水溶性あるいは水分散性のものが含まれる。

添加量は、Co, Ni, Fe の化合物は、Co, Ni, Fe の金属として、それぞれの単体または組合せた総量が3～50 g/l の範囲が適当である。3 g/l 以下の場合には、加熱後において、めっき表面の暗色着色への効果が認められない。50 g/l 以上になると、着色への効果が過剰になり経済的でなく、また、めっき層の加工性が低下するので好ましくない。Mo, W, Cr, Zr, In, Ti, V の化合物は、Mo, W, Cr, Zr, In, Ti, V の金属として、それぞれの単体または組合せた総量が0.01～7 g/l の範囲が適当である。0.01 g/l 以下の場合

- 7 -

はめっき層の着色への効果は認められず、7 g/l 以上になると、めっき層がスポンジ状になり、密着性が低下するので好ましくない。Sn, Pb, Mn の化合物は、Sn, Pb, Mn の金属として、それぞれの単体または組合せた総量が5～60 g/l の範囲が適当である。5 g/l 以下の場合には着色への効果がみられず、60 g/l 以上では均一な着色表面が得られなくなるので好ましくない。

有機化合物の添加量は、添加した有機化合物の1種以上の合計が0.1～20 g/l の範囲が適当である。有機化合物を添加することにより、つやのある着色表面が得られるが、添加量が0.1 g/l 以下では着色表面につやがなく、効果が認められない。20 g/l 以上では着色表面がスポンジ状になり、表面皮膜の密着性が低下するので好ましくない。

なお、電気めっきの処理条件には、一般に実施されている酸性電気亜鉛めっきの処理条件を適用できる。

つぎに、加熱方法は大气雰囲気中で、間接的、

直接的いずれの方法でもよい。例えば、電気熱風炉、ガス熱風炉、赤外線加熱炉、ガスバーナー直火加熱または抵抗加熱法などが適用できる。加熱装置は、均一な温度分布をもたらし、温度調整、取扱いが容易で、さらに熱効率のよいものが好ましい。

加熱温度は、亜鉛めっきを施した軟鋼板が200～600℃になるようにする。この温度範囲においてめっき表面が着色される。200℃以下では着色表面が得られず、600℃以上になると暗色に着色した皮膜が白色に変化し、皮膜密着性も悪くなるので好ましくない。なお、めっき浴中の添加元素と着色表面の色調との関係は、Co, Ni, Fe では黒色系の暗色を呈し、Mo, W, Cr, Zr, In, Ti, V では青色系の暗色を呈し、Sn, Pb, Mn では茶色系の暗色を呈する。これらの金属を組合せて添加すれば、これらの混合色の暗色に着色された表面が得られる。

加熱時間は軟鋼板の厚みやサイズなどにより熱容量が異なり、また、加熱設備および加熱方法に

- 10 -

- 9 -

よって温度上昇速度が異なるので、軟銅板のサイズおよび加熱方法などによって、任意に加熱時間を設定すればよい。通常は5秒～10分の広い範囲で通用できる。

前述の電気亜鉛めっきを施した後に、クロノート系処理あるいはさらに無機化合物のゾルを塗布、乾燥し、ついで加熱処理（前述の条件で）することによって、着色皮膜に、さらにつやの増した美麗な外観を与えることができる。このクロノート系処理としては、通常のクロム酸塩を主成分とした処理液を用いて、浸漬方法または陰極電解方法を適用することができる。皮膜厚みはCrとして0.005～0.1 μ mの範囲が適当である。0.1 μ m以上に厚くなると、加熱処理後の皮膜密着性が悪くなるので好ましくない。

無機化合物のゾルには、シリケートゾル、シリカゾル、アルミナゾル、または、Cr, Mn, W, Zn, Ni, Co, Sn, Ti, Zr, Mo, Cu, Bi, Pb, Sbの酸化物もしくは水酸化物を含む。なお、シリケートゾルとして、リチウムシリケート、ナトリウムシ

リケート、カリウムシリケート、アンモニウムシリケート、ルビジウムシリケート、セシウムシリケートが使用できる。塗布量は、金属として、0.01～0.4 μ mの範囲が適当である。0.01 μ m以下では着色皮膜の美麗化に効果がなく、0.4 μ m以上になると、乾燥皮膜がもろくなるので好ましくない。

つぎに、加熱（前述の条件で）して着色皮膜を生成したのちに、Si, Al, Cr, Mo, W, Zn, Ni, Co, Sn, Ti, Zr, Mn, Cu, Bi, Pb または Sb の無機化合物のゾル、あるいは透明または半透明の塗膜を形成する有機系樹脂塗料を塗布し乾燥することによって、光沢のある着色表面が得られる。無機化合物のゾルおよび、その塗装、乾燥の方法には、前記の加熱の前の無機化合物のゾルの処理方法が同じように適用できる。

有機系樹脂塗料とは、天然樹脂を主成分とし、水または有機溶剤で希釈できる塗料である。天然樹脂には、コパル、ダンマルゴム、ロジン、セラック、カゼイン、ゼラチン、トラカントゴム、ア

-11-

-12-

ラビヤゴム、デンプンおよびデキストリンを含む。合成樹脂には、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フタル酸樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリエチレン、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン、酢酸ビニル樹脂およびポリアミドを含む。

以上のように、本発明によれば、簡易な加熱方法で、加熱を施すことによって、簡単に、暗色に着色された電気亜鉛めっき鋼板を得ることができ、工業的に価値が大きい。本発明の着色皮膜の構造は明らかでないが、加熱を施すことによって、各種の添加金属の酸化物が生成し、発色するものと考えられる。

以下、本発明による、暗色系着色電気亜鉛めっき鋼板を得る製造方法について、実施例をあげて説明する。

実施例 1

板厚0.5%の軟銅板を常法の脱脂、酸洗したのち、次の本発明の処理を施した。

(1) 電気めっき処理

めっき浴組成

硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	15 g/l
硫酸コバルト (Coとして)	10 g/l
浴温度	50℃
電流密度	25 A/dm ²
めっき量	10 g/m ²

(2) 加熱処理

加熱装置	電気熱風炉
加熱条件	雰囲気温度 400℃
	加熱時間 3分

得られた鋼板の表面は、均一な黒色を呈し、着色皮膜には剥離が認められず、良好であった。

実施例 2

実施例1と同様の軟銅板を脱脂、酸洗したのち、次の本発明の処理を施した。

(1) 電気めっき処理

めっき浴組成

硫酸亜鉛	250 g/l
------	---------

-13-

-14-

硫酸アンモニウム	15 g/l
硫酸シリコニウム (Zrとして)	4 g/l
浴温度	45℃
電流密度	25 A/dm ²
めっき量	10 g/m ²

(2) 加熱処理

加熱装置	電気熱風炉
加熱条件	雰囲気温度 550℃
加熱時間	2分

得られた鋼板の表面は、均一に暗青色を呈していた。

実施例 3

実施例1と同様の軟鋼板を脱脂、酸洗したのち、次の本発明の処理を施した。

(1) 電気めっき処理

めっき浴組成	
硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	15 g/l
硫酸マンガン (Mnとして)	8 g/l
浴温度	45℃

-15-

電流密度	20 A/dm ²
めっき量	10 g/m ²

(2) 加熱処理

加熱装置	電気熱風炉
加熱条件	雰囲気温度 500℃
加熱時間	2分

得られた鋼板の表面は、均一に暗茶色を呈していた。

実施例 4

実施例1と同様の軟鋼板を脱脂、酸洗したのち、次の本発明の処理を施した。

(1) 電気めっき処理

めっき浴組成	
硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	15 g/l
硫酸コバルト (Coとして)	2 g/l
硫酸ニッケル (Niとして)	12 g/l
ポリアクリルアミド	2 g/l
浴温度	40℃
電流密度	25 A/dm ²

-16-

めっき量	10 g/m ²
------	---------------------

(2) 加熱処理

加熱装置	電気熱風炉
加熱条件	雰囲気温度 400℃
加熱時間	3分

得られた鋼板の表面は、つやのある黒色を呈していた。

実施例 5

実施例1と同様の軟鋼板を脱脂、酸洗したのち、次の本発明の処理を施した。

(1) 電気めっき処理

めっき浴組成	
硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	15 g/l
硫酸コバルト (Coとして)	6 g/l
モリブデン酸アンモニウム	
(Moとして)	0.2 g/l
ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド	1 g/l
浴温度	40℃

-17-

電流密度	25 A/dm ²
めっき量	10 g/m ²

(2) 後処理

処理液組成	
リチウムシリケート	150 g/l
浸漬処理	
浸漬 — 絞リロール	
乾燥	
熱風	150℃, 5秒間
塗布量 (皮膜中のSi量)	0.2 g/m ²

(3) 加熱処理

加熱装置	電気熱風炉
加熱条件	雰囲気温度 400℃
加熱時間	3分

得られた鋼板の表面は、つやのある暗青黒色を呈し、着色皮膜の密着性も良好であった。

実施例 6

実施例1と同様の軟鋼板を脱脂、酸洗したのち、次の本発明の処理を施した。

(1) 電気めっき処理

-18-

めっき浴組成

硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	15 g/l
硫酸ニッケル (Niとして)	8 g/l
タングステン酸アンモニウム (Wとして)	1 g/l
ポリビニルアルコール	10 g/l
浴温度	40℃
電流密度	20 A/dm ²
めっき量	10 g/m ²

(2) 加熱処理

加熱装置	電気熱風炉
加熱条件	雰囲気温度 400℃
	加熱時間 3分

(3) 有機系樹脂塗布処理

クリヤーラッカー (アルキッド樹脂系)
スプレー塗布

得られた鋼板の表面は、光沢のある暗青黒色を呈し、着色皮膜の密着性も良好であった。

比較例 1

特開昭56-293(6)

実施例1と同様の軟鋼板を脱脂、酸洗したのち次の通常の電気亜鉛めっきを施した。

通常の電気亜鉛めっき処理

めっき浴組成

硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	15 g/l
浴温度	50℃
電流密度	25 A/dm ²
めっき量	10 g/m ²

ついで、この亜鉛めっき鋼板を、実施例1と同様な方法で、雰囲気400℃、3分間加熱を施したところ、得られた鋼板の表面は、明灰色を呈し、着色皮膜には粉浮が部分的にみられ、密着性が劣っていた。

特許出願人 東洋鋼板株式会社
代理人 小林 正